

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(11) DE 3126265 A1

(51) Int. Cl. 3:

C 07 C 45/50

C 07 C 47/02

(71) Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(21) Aktenzeichen:

P 31 26 265.1

(22) Anmeldetag:

3. 7. 81

(43) Offenlegungstag:

20. 1. 83

(72) Erfinder:

Richter, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen,  
DE; Kummer, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal,  
DE; Schirwiten, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen,  
DE

## (54) Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen

Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen  
mittels Rhodium/Triarylphosphin-Katalysatoren, indem man  
solche Katalysatoren dieser Art verwendet, bei denen das  
Triarylphosphin der allgemeinen Formel I



I

entspricht, in welcher mindestens einer der Reste R eine m-  
Fluorphenyl-, m-Chlorphenyl-, p-Methoxycarbonyl- oder p-  
Trifluormethylgruppe und die übrigen Reste die Phenylgruppe  
(31 26 265)

Best Available Copy

DE 3126265 A1

000-07-01

3126265

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/035249

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen mittels Rhodium/Triarylphosphin-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Katalysatoren dieser Art verwendet, bei denen das Triarylphosphin der allgemeinen Formel I



15

entspricht, in welcher mindestens einer der Reste R eine m-Fluorphenyl-, m-Chlorphenyl-, p-Methoxycarbonyl- oder p-Trifluormethylgruppe und die übrigen Reste die Phenylgruppe bedeuten.

- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle drei Reste R in I eine der genannten Gruppen bedeuten.

25

30

270/81 M1/sk 02.07.81

35

00-07-81

3126265

BASF Aktiengesellschaft

2

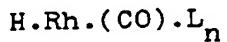
O.Z.0050/035249

Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen mittels Rhodium/Triarylphosphin-Katalysatoren.

Dieses Verfahren, sieht man von der erfindungsgemäßen Verbesserung ab, ist in seinen zahlreichen Ausgestaltungen allgemein bekannt (z.B. aus der DE-OS 17 93 069), so daß nähere Ausführungen sich hierzu erübrigen. Grundsätzlich gestattet es die Herstellung von Aldehyden unter relativ milden Reaktionsbedingungen, und außerdem erhält man hohe Anteile an n-Aldehyden, wenn man von  $\alpha$ -olefinischen Verbindungen ausgeht.

Als Katalysatoren dienen bei diesem Verfahren Rhodiumcarbonylkomplexe, die als stabilisierende Liganden Triarylphosphine wie hauptsächlich Triphenylphosphin enthalten. Diese Katalysatoren bilden sich unter den Hydroformylierungsbedingungen *in situ* aus Rhodiumverbindungen wie Rhodiumoxid, Rhodiumchlorid, Rhodiumacetat oder Rhodiumacetylacetonat einerseits und den Triarylphosphinen L andererseits und liegen bei der Reaktion vermutlich als Hydridokomplexe des Typs



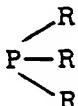
$$n = 2 \text{ oder } 3$$

vor, die man auch unmittelbar als Katalysatoren einsetzen kann.

Da es allgemein bekannt ist, daß Verlauf und Ergebnis der Hydroformylierung von der Art des stabilisierenden Liganden abhängen, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die

Hydroformylierung durch Verwendung bestimmter Triarylphosphine effektiver als bisher zu gestalten, und zwar besonders im Hinblick auf ein höheres n/iso-Verhältnis der aus  $\alpha$ -olefinischen Verbindungen entstehenden Aldehyde sowie im Hinblick auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit einer Erhöhung des Umsatzes und der Raum-Zeit-Ausbeute.

Demgemäß wurde gefunden, daß sich Triarylphosphine der allgemeinen Formel I



I,

in der mindestens einer der Reste R eine m-Fluorphenyl-, m-Chlorphenyl-, p-Methoxycarbonyl- oder p-Trifluormethylgruppe und die übrigen Reste die Phenylgruppe bedeuten, besonders gut als Liganden in Rhodiumcarbonylkomplex-Katalysatoren für die Hydroformylierung eignen.

Bevorzugt werden hierbei solche Triarylphosphine I, in denen alle drei Reste R für eine der genannten Gruppen stehen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Triarylphosphine I sind als solche bekannt und nach verschiedenen bekannten Methoden erhältlich.

Sie bewirken unter gleichen Reaktionsbedingungen gegenüber dem Triphenylphosphin im Falle der Hydroformylierung  $\alpha$ -olefinischer Verbindungen eine Erhöhung des n/iso-Verhältnisses der entstehenden Aldehyde sowie allgemein eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies bedeutet, daß man zur Erzielung der gleichen Wirkung, wie sie

mit Triphenylphosphin erreicht werden kann, unter milderen Bedingungen oder unter Einsparung des teuren Katalysatormetalls oder mit kleineren Reaktoren arbeiten kann.

- 5 Im Übrigen nimmt man die Hydroformylierung in der für die Verwendung von Rh/Triarylphosphin-Komplexen bekannten Weise vor, d.h. bei einem Gesamtdruck von 5 bis 30 bar, bei einer Temperatur von 80 bis 150°C, einem molaren H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 4 : 1 bis 1 : 1 sowie vorzugsweise 10 in Gegenwart eines Überschusses des Triarylphosphins I bis zu etwa 100 mol I/mol Rh. Die Menge des Rhodiums (als Metall gerechnet) beträgt vorzugsweise 100 bis 500 mg pro kg des Reaktionsgemisches. Als Lösungsmittel dienen entweder die Verfahrensprodukte und deren hochsiedende, bei 15 der Reaktion entstehenden Folgeprodukte, Stoffe, welche diesen Folgeprodukten ähneln (z.B. 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutyrat) oder sonstige inerte organische Flüssigkeiten.
- 20 Grundsätzlich kann das Verfahren auf beliebige olefinisch ungesättigte Verbindungen angewandt werden, jedoch hat es wegen der Verbesserung des n/iso-Verhältnisses der entstehenden Aldehyde die größte Bedeutung für die Hydroformylierung  $\alpha$ -olefinischer Verbindungen, darunter besonders von C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-enen.
- 25

Man kann die Hydroformylierung wie üblich kontinuierlich oder diskontinuierlich vornehmen, und auch die Aufarbeitung des Hydroformylierungsgemisches auf das Verfahrensprodukt sowie die Rückgewinnung des Katalysators bieten 30 keine Besonderheiten.

03.07.81

3126265

BASF Aktiengesellschaft

-x-

O.Z. 0050/035249

5

Beispiel

Verschiedene Gemische aus je 20 ml Propylen, 300 g 2,2,4-  
-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutyrat, 50 mg Rhodium-  
5 dicarbonylacetylacetonat (= 0,18 mmol Rh) und 18 mmol Tri-  
phenylphosphin bzw. eines Triarylphosphins  $\text{PR}_3$  wurden bei  
unterschiedlichen Temperaturen T und unterschiedlichen Ge-  
samtdrücken p eines äquimolaren  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gemisches der Hydro-  
formylierung unterworfen. Bis zu einem Umsatz von 95 % nahm  
10 die Reaktion jeweils t Minuten in Anspruch.

Danach wurde das Reaktionsgemisch wie üblich gaschromato-  
graphisch auf n- und iso-Butyraldehyd analysiert, wobei  
die auf den Umsatz (95 %) bezogene Gesamtausbeute a und die  
15 hierauf bezogene Ausbeute b an n-Butanal bestimmt wurden.  
Ferner wurde in der dritten Versuchsreihe die relative  
Reaktionsgeschwindigkeit v, bezogen auf die Reaktionsge-  
schwindigkeit im Falle des Triphenylphosphins, aus dem  
jeweiligen Anfangsbereich der Zeit-Gasaufnahme-Funktion,  
20 ermittelt. Die einzelnen Bedingungen dieser Versuche  
sowie deren Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt,  
aus welcher die Überlegenheit der erfundungsgemäß zu ver-  
wendenden Triarylphosphine über das Triphenylphosphin un-  
mittelbar hervorgeht.

25

30

35

00-07-61

3126265

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -  
6

O.Z. 0050/035249

35  
30  
25  
20  
15

	T=80°C, p=6-8 bar			T=100°C, p=10-12 bar			T=100°C, p=8-10 bar		
	t(min)	a(%)	b(%)	t(min)	a(%)	b(%)	t(min)	a(%)	b(%)
Triarylphosphin									
<u>zum Vergleich</u>									
Triphenylphosphin	80	96	77	63	94	69	57	94	72 1,00
<u>erfindungsgemäß</u>									
R in PR <sub>3</sub>									
	49	95	87	39	93	76	37	96	79 1,65
	46	93	87	40	97	77	34	93	80 1,70
	45	97	88	35	95	79	30	95	82 1,83
	40	95	89	32	94	81	28	95	82 1,95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**